

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-020811

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

C08F 4/70
C08F 36/06

(21)Application number : 08-107322

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 26.04.1996

(72)Inventor : TSUJIMOTO NOBUHIRO
BABA YOSHIMOTO
KIMURA OSAMU
SAKAGAMI SHUICHI

(30)Priority

Priority number : 07108434 Priority date : 02.05.1995 Priority country : JP

(54) POLYMERIZATION OF BUTADIENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for polymerizing butadiene by which the production of a rubber-like gelled material is suppressed.

SOLUTION: Butadiene is polymerized in the presence of a conjugated diene by using a catalyst comprising an aged liquid prepared by bringing (a) a cobalt compound into contact with (b) an organometallic compound containing a group I to III metal of the periodic table or a hydrogenated metallic compound and (c) a compound selected from an alcohol, an aldehyde, a ketone, carboxylic acid ester, a nitrile, a sulfoxide, an amide and a phosphoric ester and a compound selected from the group consisting of carbon disulfide, phenyl isothiocyanate and a xanthic acid compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20811

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/70	M F G		C 0 8 F 4/70	M F G
36/06	M P T	9166-4 J	36/06	M P T

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-107322	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月26日	(72) 発明者	辻本 信弘 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-108434	(72) 発明者	馬場 義甫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(32) 優先日	平7(1995)5月2日	(72) 発明者	木村 修 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プタジエンの重合方法

(57) 【要約】

【構成】 共役ジエンの存在下、(a)コバルト化合物、(b) 第I ~ III 族の有機金属化合物または水素化金属化合物、及び (c) アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて得られた熱成液 (A 成分)、並びに、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物 (B 成分) からなる触媒を用いることを特徴とするプタジエンの重合方法。

【効果】 ゴム状ゲル化物の生成が抑制されたプタジエンの重合方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンの存在下、(a)コバルト化合物、(b)第I～III族の有機金属化合物または水素化金属化合物、及び(c)アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて得られた熱成液(A成分)、並びに、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物(B成分)からなる触媒を用いることを特徴とするブタジエンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴム状ゲル化物の生成が少ないブタジエンの重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シンジオタクチック1,2-構造を主要構造とするポリブタジエン(以下「SPB」という)は、側鎖にビニル基を有していることから、他のポリマーやエラストマーとの反応性が高いことが期待される。又、150℃程度以上の比較的高い融点を有するものは強靱な樹脂であることが知られている。そのため、SPBは各種ゴムの補強用、或いはポリマーアロイの原料として広範な用途が見込まれている。

【0003】SPBは、コバルト化合物、I～III族有機金属化合物、及び、二硫化炭素からなる触媒を用いて、1,3-ブタジエンを重合することにより得られることが知られていた(特公昭47-19892号公報、特公昭47-19893号公報)。重合プロセスとしては、非水系溶媒重合、水系懸濁重合プロセスなどが知られており、例えば、特公昭62-58613号公報には、コバルト化合物とI～III族有機金属化合物を1,3-ブタジエンと接触させて調製した触媒熱成溶液に、二硫化炭素を添加してSPBを製造することが開示されている。

【0004】しかしながら、上記の触媒熱成溶液の調製の際に、ブタジエンモノマーの一部が重合してゴム状ゲル化物が生成し、熱成槽への付着、ライン閉塞などの問題があった。熱成時のゴム状ゲル化物の生成を抑制するために、溶媒やブタジエンモノマー中の水分を少なくする、熱成温度を低くする、熱成時間を短くするなどの方法が考えられるが、これらの方法では十分に上記の問題点を解決することは困難である。

【0005】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、共役ジエンの存在下、コバルト化合物及び第I～III族の有機金属化合物または水素化金属化合物を熱成時に、ゴム状ゲル化物の生成が抑制されたブタジエンの重合方法を提供するものである。

【0006】

【課題解決のための手段】本発明は、共役ジエンの存在下、(a)コバルト化合物、(b)第I～III族の有機金属

化合物または水素化金属化合物、及び(c)アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて得られた熱成液(A成分)、並びに、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物(B成分)からなる触媒を用いることを特徴とするブタジエンの重合方法に関する。

【0007】本発明は、1,3-ブタジエン、コバルト化合物及び元素の周期律表の第I～III族の金属を含む有機金属化合物または水素化金属化合物からなる混合物を、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群より選ばれる開始剤と、水性媒質中で接触させることからなる、懸濁重合法によるシンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンの製造方法において、上記混合物の調製後に、該混合物にアルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群より選ばれるゲル抑制剤を添加することを特徴とする改良法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる熱成液(A成分)は、共役ジエンの存在下、(a)コバルト化合物、(b)第I～III族の有機金属化合物または水素化金属化合物、及び(c)アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれた化合物を接触させて調製することができる。

【0009】上記の共役ジエンとしては、1,3-ブタジエンを単独で使用するができるが、1,3-ブタジエンを主体とし且つ他の不飽和モノマー、例えば、イソブレン、クロロブレン、ミルセン等の共役ジエンや、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1等のオレフィン、及び/又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含んでいてもよい。しかし、該他の不飽和モノマーの含有量は、モノマーの全量に基づいて一般には30モル%まで、特に70モル%までにとどめることが望ましい。

【0010】上記の(a)成分のコバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールフォスフィン錯体やトリアルキルフォスフィン錯体、もしくはビリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

【0011】(b)成分の周期律表の第I～III族の有機金属化合物としては、通常有機リチウムや有機マグネシウム、有機アルミニウム等が用いられる。これらの化合物の内では好ましいのは、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド等である。中でも、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリアリルアルミニウムが特に好ましい。また、第I～III族の水素化金属化合物としては、コバルト化合物を還元する化合物が好適に使用される。第I～III族の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの金属が挙げられ、特に、リチウム、アルミニウムが好ましい。水素化金属化合物の具体例としては、リチウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムボロンハイドライド、リチウムボロンハイドライドなどが挙げられる。

【0012】(c)成分は、アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルからなる群から選ばれた化合物をゲル抑制剤として用いられる。

【0013】アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキサノール、オクタノールなどの脂肪族アルコール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロデカノールなどの脂環式アルコール、ベンジルアルコール、ジフェニルカルビノール、シンナミルアルコール、*o*-アニスアルコール、*m*-アニスアルコール、*p*-アニスアルコールなどの芳香族アルコール、エチレングリコールやプロピレングリコールなどのジオールやグリセリンなどの多価アルコールが挙げられる。

【0014】アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレールアルデヒド、イソバレールアルデヒド、ヒバリンアルデヒド、カプロンアルデヒド、ヘプトアルデヒド、カプリルアルデヒド、ペラルゴンアルデヒド、カプリンアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ラウリンアルデヒド、トリデシルアルデヒド、ミスチンアルデヒド、ペンタデシルアルデヒド、バルミチンアルデヒド、ステアリンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒドや、グリオキザール、スクシンアルデヒドなどの脂肪族ジアルデヒド、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド、 α -ナフトエアルデヒド、 β -ナフトエアルデヒド、*o*-アニスアルデヒド、*m*-アニスアルデヒド、*p*-アニスアルデヒド、シンナムアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが挙げられる。

【0015】ケトンとしては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、イソプロピルメチルケトン、ブチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ビナロン、ジエチルケトン、ブチロン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロデカノン等の脂環式ケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、ジベンジルケトン、アセトナフトン等の芳香族ケトン等が挙げられる。又ジケトン等も用いられる。

【0016】カルボン酸エステルとしては、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、吉草酸エステル、カプロン酸エステル、エナン酸エステル、カプリル酸エステル、ペラルゴン酸エステル、ウンデシル酸エステル等の飽和脂肪酸エステル、クロトン酸エステル、イソクロトン酸エステル、ウンデシレン酸エステル、オレイン酸エステル等の不飽和脂肪酸エステル、安息香酸エステル、フェニル酢酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル、及びアセト酢酸エステル等のケト酸エステル等が挙げられる。ここで、上記のエステルのアルコール部分を形成する残基としては、炭素数の1～20のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、アミル基、*iso*-アミル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

【0017】ニトリルとしては、アセトニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。

【0018】スルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジ-*n*-プロピルスルホキシド、ジ-*n*-ブチルスルホキシド、ジイソアミルスルホキシド、ジ-*n*-ヘプチルスルホキシド、ジビニルスルホキシド、ジリルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンシルスルホキシド、メチルアリルスルホキシド等を挙げられる。

【0019】アミドとしては、*N*-メチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*-プロピルホルムアミド、*N*, *N'*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N'*-ジエチルホルムアミド、*N*, *N'*-ジプロピルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N'*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N'*-ジエチルアセトアミド、*N*, *N'*-ジプロピルアセトアミド、*N*-メチルホルムアニリド、*N*-エチルホルムアニリド、*N*, *N'*-ジフェニルホルムアミド、ホルムアニリド等が挙げられる。その他、プロピオラクタム、ブチロラクタム、バレロラクタム、カプロラクタム、*N*-メチルピロリドン、*N*-エチルピロリドン、*N*-フェニルピロリドン等の環状アミド等が挙げられる。

【0020】燐酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェ

ート、トリ-p-メチルフェニルホスフェート等を挙げられる。

【0021】上記の中でも、アセトン、ジメチルスルホキシド、ヘキサノール、ブタノール、酢酸エチルなどが好適に用いられる。

【0022】調製方法としては、まず、共役ジエンの存在下、(a)成分と(b)成分を接触させた後に、できるだけ短時間に(c)成分を添加して混合熟成させることが好ましい。(c)成分は、共役ジエン、(a)成分及び(b)成分の接触混合して、(B)成分を添加して重合に付されるまでの間に起こりうる望ましくない重合によるゴム状ゲル化物の生成を阻止するためにゲル抑制剤として、該混合物に添加するものであるから、該混合物の調製後できるだけ短時間内に、例えば、共役ジエンに対して、コバルト化合物及び有機金属化合物又は金属水素化合物を添加し終わった後、均一な混合物が形成されたと推定される0.5分後から30分後までの間に添加することが望ましい。

【0023】熟成温度は $-60\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。熟成は、無溶媒下に行うことができるが、場合によっては、これらの成分に不活性な溶媒、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、n-ヘキサン、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、クロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等の溶媒中で行ってもよい。混合熟成は、通常、約 $-60^{\circ}\text{C}\sim$ 約 50°C 、好ましくは約 $-30^{\circ}\text{C}\sim$ 約 40°C の範囲内の温度において攪拌下に実施することができる。

【0024】(a)成分のコバルト化合物の使用量は、共役ジエン1モルに対し、通常、コバルト原子が0.01~0.00001モル、好ましくは0.00002~0.005モルの範囲になるようにすることが好ましい。

【0025】(a)成分のコバルト化合物と(b)成分のI~III族の有機金属化合物または水素化金属化合物の割合は、通常、0.1~500(モル/モル)、好ましくは0.5~100(モル/モル)の範囲が好ましい。

【0026】(c)成分の添加量は、(a)成分のコバルト原子の1モル原子に対する割合は当モル以上であり、通常、1~100,000モル、好ましくは2~50,000モルの範囲内である。(c)成分はその添加量を増やすことによって、生成する1,2-ポリブタジエンの融点を下げる効果があり、目的とするSPBの融点によって、そのために必要な量までは添加することが可能であり、その量は化合物によって異なる。ただし、熟成時はこの一部を使用することができる。

【0027】本発明の(B)成分は、二硫化炭素、フェニルイソチオシアン酸及びキサントゲンからなる群から選ばれる化合物(以下「二硫化炭素等」という)であ。中でも、二硫化炭素が好適に使用できる。二硫化炭素等の添加量は、コバルト原子1モル原子に対し、通常0.1~5000モル、好ましくは0.5~1000モルの範囲内でが好

ましい。

【0028】本発明の重合方法としては、水系懸濁重合方法、非水系溶媒重合方法、バルク重合方法などが挙げられる。本発明においては、重合系中に融点調節剤を添加してもよい。融点調節剤としては、上記の熟成液の調製時に(c)成分として用いた化合物のアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド、磷酸エステルなどが挙げられる。これらの化合物は官能基を1つだけ有していてもよいし2つ以上有していてもよい。

【0029】水系懸濁重合においては、水に塩化カルシウム等の無機塩やポリビニルアルコール等の分散剤、及び必要に応じて界面活性剤を溶解もしくは分散させたもの等、通常、懸濁重合で使用されるものを用いることができる。分散剤の割合は、水100重量部に対して、0.01~1重量部の範囲が好ましい。また、水の割合は、1,3-ブタジエン1モルに対し1~30モルの範囲が好ましい。

【0030】また、比重1.1(20°C)以上の高比重の不活性有機溶媒を添加して重合してもよい。比重1.1(20°C)以上の高比重の不活性有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、トリクレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、クロロトルエン、ジクロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素や、クロロフェノール、ブロモフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタブロモフェノール等のハロゲン化フェノール、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチル硫酸やジエチル硫酸等の硫酸ジエステル類等が好ましく用いられる。

【0031】これらの中では、SPBの融点を下げる作用が殆どないという点で塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素が特に好ましい。

【0032】重合媒質には、あらかじめ、共役ジエンを懸濁させておくことができる。重合媒質中に懸濁する共役ジエンは、触媒熟成液の調製に用いたものと同じものであっても異なるものであってもよい。

【0033】次いで、重合槽の重合媒質中に、(A)及び(B)成分を、水性媒質中に加えて重合を開始する。各成分の添加方法としては、(A)成分の熟成工程で得られた熟成液を、次に重合系中に分散させる。熟成液を分散させた後、(B)成分の二硫化炭素等を加え、重合を開始する。

【0034】重合温度は $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。重合時間は10分~12時間の範囲が好ましく、30分~6時間が特に好ましい。また、重合圧は、常圧又は10気圧(ゲージ圧)程度までの加圧下に行われる。

【0035】所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、内容物を濾過して、分散媒と、生成

10

20

30

40

50

したポリブタジエンの粒子とに分ける。ポリブタジエンの粒子の方は必要に応じて乾燥工程等の後処理工程に送る。

【0036】

【発明の効果】本発明の方法により、熟成液調製時に、ゴム状ゲル化物の生成を抑制することができる。

【0037】

【実施例】

（測定方法）共役ジェン重合体の融点（ T_m ）はDSCチャートから求め、吸熱ピークに対応する温度を融点とした。DSCはセイコー電子工業株式会社製SSC 5200を使用し、試料量10mg、昇温速度10°C/分の条件で、窒素雰囲気下で測定した。

【0038】実施例1

(1) 熟成液の調製

窒素置換した400mL オートクレーブ熟成槽にブタジエン 150g(2.8モル)を注入する。コバルトオクトエートを0.6ミリモルおよびトリエチルアルミニウム 1.8ミリモルを添加して1分後、アセトン 0.130モルを添加して、室温で5時間攪拌した。

【0039】(2) 熟成液中のゲル化物の生成量の測定
メタノール 600mLを入れた容器に、(1)の方法で調製した熟成液を添加して、ゲル化物を析出させ、ペーパーフィルターで濾過後乾燥した。ゴム状ゲル化物の生成量は、0.068gであった。

【0040】実施例2～3

表1に示した条件で熟成した以外は、実施例1に行った。結果を表2に示した。

【0041】実施例4

(1) 熟成液の調製

窒素置換した400mL オートクレーブ熟成槽にブタジエン 150g(2.8モル)を注入する。コバルトオクトエートを0.6ミリモルおよびトリエチルアルミニウム 1.8ミリモルを添加して1分後、アセトン 0.065モルを添加して、室温で5時間攪拌した。

【0042】(2) 重合

窒素置換した1.5Lのオートクレーブにイオン交換水 600mL、ポリビニルアルコール 2g、塩化メチレン 120mL 及びアセトン 30mL (0.412モル)を添加して、攪拌しな*

*がら10°Cに温度設定した。(1)で調製した熟成液をオートクレーブ中に添加して10°Cで10分間分散させた後、二硫化炭素 0.8ミリモルを添加して重合を開始した。30°Cで60分間重合した。重合後、未反応モノマーを開放し、老化防止剤を添加し、ポリビニルアルコールを水洗浄し、ペーパーフィルターで濾過後、乾燥してSPBを得た。SPBの収量は130g(収率87%)であり、SPBの融点は148°Cであった。

【0043】(3) 熟成液中のゲル化物の生成量の測定
メタノール 600mLを入れた容器に、(1)の方法で調製した熟成液を添加して、ゲル化物を析出させ、ペーパーフィルターで濾過後乾燥した。ゴム状ゲル化物の生成量は、0.121gであった。

【0044】実施例5～11

表3に示した条件で熟成した以外は、実施例1と同様にしてSPBを得た。結果を表4に示した。

【0045】比較例1

熟成時にアセトンを用いずに行った以外は、実施例1と同様にした。結果を表2に示した。

20 【0046】実施例12

パイロットプラント(145L重合槽、40L混合槽)を用いて、セミバッチ方式の重合を行った。窒素置換した重合槽に、イオン交換水60L、ポリビニルアルコール15g、および二硫化炭素 160ミリモルを仕込み、攪拌しながら20°Cに温度設定した。窒素置換した混合槽に、ブタジエン24L、コバルトオクトエート60ミリモル、およびトリエチルアルミニウム 120ミリモルを仕込み、10°Cで攪拌して熟成液を調製した。10分後、混合槽にアセトン 100mLを添加し、混合物を300mL/分の供給速度で重合槽に80分間供給し、供給後、30分間重合を行った。混合槽、供給ラインにゲル化物の付着は見られず、13.0kgのSPBが得られた。

【0047】比較例2

混合槽にアセトンを添加しない以外は、実施例12と同様の操作を行った。重合槽への混合物供給を開始してから15分後に、混合槽から重合槽へのラインにあるポンプ弁、注入ノズルなどにゲル化物が付着閉塞したため、重合を停止せざるを得なかった。

フロントページの続き

(72)発明者 坂上 修一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内